

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-505373

(43) 公表日 平成10年(1998) 5月28日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	
C 0 8 L 31/04		C 0 8 L 31/04	A
33/00		33/00	
75/00		75/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平8-508465	(71) 出願人	ヘンケル・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチエン ドイツ連邦共和国デー-40191デュッセル ドルフ (番地の表示なし)
(86) (22) 出願日	平成7年(1995) 8月22日	(72) 発明者	ベーク, カイ ドイツ連邦共和国デー-40217デュッセル ドルフ, エリーザベトシュトラッセ76番
(85) 翻訳文提出日	平成9年(1997) 2月27日	(72) 発明者	ダウチ, ベーター ドイツ連邦共和国デー-45127エッセン、 クロイツェスキルヒシュトラッセ5番
(86) 国際出願番号	P C T / E P 9 5 / 0 3 3 3 1	(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外1名)
(87) 国際公開番号	W O 9 6 / 0 6 8 9 7		
(87) 国際公開日	平成8年(1996) 3月7日		
(31) 優先権主張番号	P 4 4 3 0 8 7 5 . 2		
(32) 優先日	1994年 8月31日		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		
(81) 指定国	EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), CA, CN, JP, MX, R U, US		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 物理的および/または化学的に硬化するバインダー

(57) 【要約】

物理的および/または化学的に硬化するバインダーを、油脂によって、特に脂肪酸または脂肪アルコールのエステル、特に高級脂肪酸のトリグリセリド、好ましくは天然の油脂および油によって修飾する。これらを、バインダーの結合特性を低下させることなく、バインダーに、特にホモ-およびコ-ポリ酢酸ビニルなどの合成ポリマーに高濃度で添加することができる。これらを混合すると、湿潤特性、耐水性、および特に硬度が改善される。特に、分散系接着剤、ホットメルト型接着剤および接着剤スティックを、これらバインダーによって改善することができる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 脂肪化合物を含有することを特徴とする物理的および／または化学的に硬化するバインダー。

2. バインダー全体を基準に、0.5～60重量%、好ましくは10～50重量%、より好ましくは15～40重量%の脂肪化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載のバインダー。

3. 脂肪酸または脂肪アルコールのエステル、より具体的には高級脂肪酸のトリグリセリド、好ましくは天然の油脂および油を脂肪化合物とすることを特徴とする請求項1または2に記載のバインダー。

4. 8,000～2,000,000、好ましくは10,000～800,000、より好ましくは30,000～300,000の分子量を有する物理的および／または化学的に硬化するポリマーを基本とすることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のバインダー。

5. ポリ付加、ポリ縮合または重合によって製造されたポリウレタン、ポリアミド、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルエステルおよびポリ塩化ビニルからなる群からの物理的および／または化学的に硬化するポリマーによって特徴付けられ、

好ましくはポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレートおよびポリビニルエステルからなる群からの少なくとも1種のポリマー、より具体的にはポリ酢酸ビニルが特定のモノマーの含有量の高い対応するコポリマー、特にターポリマーを含有することによって特徴付けられる前記請求項のいずれかに記載のバインダー。

6. ポリマーが、例えば、イソシアネート基および二重結合、ヒドロキシル、ケト、アルデヒド、カルボキシル、アルコキシシラン、アミンおよびエポキシ基によって化学的に硬化することを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のバインダー。

7. 無機材料、例えば、水ガラス、セメント、石膏、無水物、マグネシウムバインダーおよび石灰を基本とすることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記

載のバインダー。

8. 20℃で液体であり、特に、20～85重量%、好ましくは35～80重量%、さらに好ましくは45～75重量%の固体含有量を有する水性分散液の形態にあることを特徴とする前記請求項のいずれかに記載のバインダー。

9. 脂肪化合物を、バインダーの製造前、製造中または製造後、より具体的には製造後にバインダーに添加することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のバインダーの製造方法。

10. 結合、被覆および封止のための請求項1～8のいずれかに記載のバインダーの使用。

11. 木材、板紙、紙、壁被覆物、例えば壁紙、コルク、皮革、フェルト、織物、プラスチック(より具体的には、PVCの床被覆物、リノリウム、および皮膜またはシート型織物の形態のポリオレフィン)、無機基材、例えばガラス、石英、スラグ、岩およびセラミック、および金属、より具体的には、異なる弾性挙動または異なる熱膨張率を有する基材の結合、被覆および封止によって特徴付けられる請求項10に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

物理的および／または化学的に硬化するバインダー

本発明は、バインダー、その製造、ならびにその結合、被覆および封止のための使用に関する。

バインダーは、同種または異種の基材を結合しうるか、またはこれら基材に強固に付着しうる物質であると解される。一般に、これらは化学的または物理的に硬化する物質、より具体的にはポリマーを基本とする。物理的硬化は、溶融物からの固化、または水溶液もしくは有機溶液もしくは分散系の乾燥によっている。通常、これら物質またはポリマーは、結合、封止と結合、および被覆により適するように、添加剤によって修飾される。このような種類の添加剤は、例えば、樹脂、可塑剤、溶剤、充填剤、顔料、促進剤、安定剤および分散剤である。即ち、接着剤、封止化合物および被覆組成物は、対応して修飾されたバインダーを基本としている。

可塑剤を接着剤、封止化合物および被覆組成物に添加して、それらの形状を変化させる能力を改善するか、またはそれらの硬度を低下させる。可塑剤は液体または固体であり、通常は蒸気圧の低い不活性有機物質である。通常の専門家の知識[ハーベニヒト, ゲルト (Harbenicht, Gerd): 「クレーベン: グリュントラゲン、テクノロジー-アンベンデュンゲン (Kleben: Grundlagen, Technologie-Anwendungen)」, 第2版、1990年、第100頁を参照]によれば、可塑剤を含有する接着層の欠点は、老化および接着特性の低下、接着層の強度の低下、ならびに、クリープおよび移行への傾向にある。従って、一方の二次成形適性とは他方の強度の間の優先度についてバランスよく評価が為されなければならない。「ウルマンズ・エンチクロペディー・デア・テクニッシェン・ケミー (Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie)」において、この可塑剤の使用は、キーワード「可塑剤」のもとで説明されている(第371-377頁、第24巻、第4版、1983年を参照)。この参考文献によれば、ポリ酢酸ビニルを基本とする接着剤用の最も普通の可塑剤は、

所望によりトリクレジルホスフェートと組合せたジブチルフタレートである。フ

タル酸エステルとポリ酢酸ビニルとの相溶性は、ジアミルフタレートで終わる。ジオクチルフタレートはこのポリマーには適さない。ジシクロヘキシルフタレートは、粉末形態のホットメルト接着剤に使用可能である。25～30%の可塑剤がポリ酢酸ビニルに加えられる。いわゆる多目的接着剤は、バインダーを基準に、多くとも10%の可塑剤を含有する。この種の生成物の多くが可塑剤を含まないこともある。ジオクチルフタレートなどの可塑剤は、例えば、接着剤が柔軟な皮膜の結合用に意図されているときにのみ、高分子量ポリ塩化ビニルから製造される接着剤に少量で添加される。ポリ酢酸ビニルラッカー用には、ジブチルフタレートおよびトリクレジルホスフェートの単独または混合物が最も重要な可塑剤である。ポリマー可塑剤とは別に、アジピン酸エステルも適しているが、ヒマシ油および高級脂肪酸のエステルは適していない(第376頁、左欄を参照)。

可塑剤をポリマー中に一体化することもできる(内部可塑剤)。適当なモノマーをこの目的に用いる。即ち、例えば酢酸ビニルの場合にはラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニルまたはマレイン酸ジオクチルを用いる。一体化された可塑剤は移行することができない。しかし、その製造方法は極めて複雑になる。これは、モノマーをまず製造しなければならず、モノマーの種類および濃度がそれぞれの適用に対して異なるためである。

先行のドイツ特許出願 DE 43 24 474は、砂または土の壁を保守するためのポリ酢酸ビニル分散系を記載している。この系は、可塑剤として、分子中に2～6個の炭素原子を含有する脂肪族モノカルボン酸とグリセロールの「天然」トリエステル、2～6個の炭素原子を含有する脂肪族モノアルコールとのクエン酸トリエステルおよびエポキシ化菜種油またはエポキシ化大豆油を、約50重量%の水溶性ポリ酢酸ビニル分散液を基準に、約1～15重量%の量で含有する。この先行の文献の開示は、請求の範囲の記載から除外されている。

本発明が指向する課題は、通常の欠点を有することなく、特に、許容できないレベルまで付着を低下させることなくバインダーを可塑化または弾性化することであった。

本発明によって提供される解決は、請求の範囲に規定されているが、本質的に

は脂肪化合物を添加することからなる。強度がほとんど影響を受けないという事実は、良好な接着を得るためには基材表面を乾燥および脱脂することが常に必要(接着チューブを参照)であるということに鑑みると、驚くべきことと考えることができる。このことは、脂肪化合物の含有量がわずか数%ではなく、通常はパイプターを基準に0.5~60重量%、好ましくは10~50重量%、より好ましくは15~40重量%の量であることから、特に予想外である。接着剤の引張剪断強度は、ブナ材に対して、なお >1 、好ましくは >2 、より好ましくは $>4 \text{ N/mm}^2$ である。

脂肪化合物は、脂肪酸、脂肪アルコールおよびこれらの誘導体であると解される。 >300 の分子量を有する脂肪化合物または $>1,000$ の分子量を有するオリゴマー化した脂肪化合物を用いるのが好ましい。これらは親油性である。

「脂肪酸」は、1またはそれ以上のカルボキシル基($-\text{COOH}$)、好ましくは1個のヒドロキシル基を含有する酸であると解される。カルボキシル基は、8を越える炭素原子を含有する飽和、不飽和および/または分岐アルキル基に結合してよい。これらは、他の基、例えばエーテル、エステル、ハロゲン、アミド、アミノ、ウレタン、ヒドロキシおよび尿素基を含有してよい。しかし、天然脂肪酸または脂肪酸混合物、ダイマー脂肪酸およびトリマー脂肪酸などのカルボン酸が好ましい。本発明に係るカルボン酸の具体例は、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、イソパルミチン酸、アラキン酸、ベヘン酸、セロチン酸およびメリシン酸、およびモノまたはポリ不飽和酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、ペトロセリン酸、エルカ酸、リノール酸、リノレン酸、ガドレイン酸、およびオリゴマー化によって得られる脂肪酸、例えばダイマー脂肪酸である。天然のリシノレイン酸と誘導体1,2-ヒドロキシステアリン酸の他に、ポリヒドロキシ脂肪酸も用いることができる。これらは、例えば、不飽和脂肪酸のエポキシ化およびH-活性化化合物(例えば、アルコール、カルボン酸、アミン)による開環によって製造することができる。また、これらカルボン酸は、油脂および油の化

学修飾によって製造することもできる。油脂もしくは油またはそれから製造される誘導体は、植物起源および動物起源の両方であってよく、また、所望により石油化学の方法によって合成してよい。他の適当なカルボン酸は、例えば、エン反応、エステル交換、縮合反応、グラフト化(例えば、無水マレイン酸またはアクリル酸などを用いる)、および、例えばエポキシ化とその後の開環によって得ることが可能な、全ての油および油脂を基本とする粗原料の誘導体である。このような基本的な油化学反応を、二重結合および/またはOH基を含む油脂および油、例えば、菜種(新)、ヒマワリ、大豆、亜麻、ココナツ、油パーム、油パーム仁および油木の油脂および油を用いて好都合に行うことができる。好ましい油脂および油は、例えば、67%オレイン酸、2%ステアリン酸、1%ヘプタデカン酸、10%飽和 $C_{12} \sim C_{16}$ 酸、12%リノール酸および2%飽和 $>C_{18}$ 酸の鎖分布を有する牛脂、または、例えば約80%オレイン酸、5%ステアリン酸、8%リノール酸および約7%パルミチン酸からなる新ヒマワリ(NSF)の油である。

エン反応は、例えば、不飽和の油脂および油に対して無水物を用いて高温で行う。二重結合のエポキシ化とその後の開環(例えば、アミン、アミノアルコール、アルコール、ジオール、ポリオール、ヒドロキシカルボン酸またはポリカルボン酸を用いる)は、必要な油脂および油を基本とする出発原料(酸または無水物基を含有する)の入手を与える。また、不飽和基またはOH官能基を含有する油脂および油の加水分解生成物としての脂肪酸を、このような反応に用いることもできる。他の反応、例えば、同時または後に行う縮合またはエステル交換反応は、COOH末端の油脂および油を基本とする構造要素の分子量の増大を導くことができる。出発原料のオリゴマー化の程度あるいは分子量および性質を、専門家には周知の側面に従って選択して、得られるオリゴマーを容易に加工しうるようにすべきである。

一価または多価アルコールとのエステルまたは部分エステルを、上記の脂肪酸の誘導体として製造することができる。「アルコール」とは、脂肪族および脂環式の飽和、不飽和および/または分岐型の炭化水素のヒドロキシル誘導体であると解される。一価および二価または高級アルコールが適している。一価アルコー

ルに加えて、これらには、ポリウレタン化学から自体既知である低分子量のヒドロキシ官能性の連鎖延長剤または架橋剤が含まれる。低分子量型の具体例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、2-エチルヘキサノール、2-オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、ヘキサメチレンジオール、オクタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、ゲルベアルコール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ヘキサン-1,2,6-トリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ホルミトール、メチルグリコシド、ブチレングリコール、還元ダイマーおよびトリマー脂肪酸および高級ポリエチレン、ポリプロピレンおよびポリブチレングリコールである。また、モノフェノールグリコールまたはロジン樹脂から得られるアルコール、例えばアビエチルアルコールをエステル化に用いることもできる。これらアルコールは、OH含有の第三アミンにより置換することもできる。また、アルコールによるエステル化は、オリゴマー化のための他のポリカルボン酸の存在下に行うこともできる。ジカルボン酸の例は、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、1,11-ウンデカン二酸、1,12-ドデカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸またはダイマー脂肪酸である。アジピン酸を用いるのが好ましい。他の適当な誘導体は、上記脂肪酸のアミドである。これらは、第一および第二アミンまたはポリアミン、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アンモニアなどとの反応によって得ることができる。

「脂肪アルコール」は、1またはそれ以上のヒドロキシル基を含有する化合物であると解される。これらヒドロキシル基は、8を超える炭素原子を含有する飽和、不飽和および／または分岐したアルキル基に結合してよい。これらは、他の基、例えばエーテル、エステル、ハロゲン、アミド、アミノ、尿素およびウレタン基を含有していてもよい。本発明に係る脂肪アルコールの具体例は、リシ

ノレイルアルコール、エルシンアルコール、12-ヒドロキシステアリルアルコール、カブロンアルコール、カプリルアルコール、ペラルゴンアルコール、カプリンアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、エルシルアルコール、リシノレンアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、アラキジルアルコール、ガドレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エルシルアルコール、ブラシジルアルコールである。対称および非対称のエーテルならびに種々のモノおよびポリカルボン酸とのエステルを、これら脂肪アルコールの誘導体として用いることができる。モノカルボン酸とは、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸およびメリシン酸であると解される。ポリカルボン酸は、例えば、シュウ酸、アジピン酸、マレイン酸、酒石酸およびクエン酸である。同時に、上記の脂肪酸をカルボン酸として用いることもできる。グリセロールと脂肪酸のエステルおよびそのエポキシ化によって得られる誘導体を用いるのが好ましい。このような誘導体の例は、エポキシステアリン酸メチルエステル、エポキシステアリン酸-2-エチルヘキシルエステルである。グリセリドの中で、トリグリセリド、例えば大豆油エポキシド、亜麻仁油エポキシド、菜種油エポキシド、エポキシ化ヒマワリ油が好ましい。本発明の他の好ましい態様は、求核試薬によって開環された不飽和脂肪酸のエポキシ化トリグリセリドを使用することを特徴とする。求核試薬とは、アルコール、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、グリセロールまたはトリメチロールプロパンなど、またはカルボン酸、例えば酢酸、ダイマー脂肪酸、マレイン酸、フタル酸または6~36個の炭素原子を含有する脂肪酸の混合物などを意味する。これらの脂肪アルコールはエーテル化されていてもよく、より具体的には、同一または他の脂肪アルコールによって、および他の多価アルコール、例えばアルキルポリグリコシドによってエーテル化されていてもよい。

しかし、油脂および油(トリグリセリド)を天然の形態で用いるのが最も良い。一部の場合には、これらを熱処理および/または酸化の後に使用することもできる。また、エポキシ化によって、または無水マレイン酸の添加によって得られる誘導体を用いることもできる。具体的な例は、パーム油、ピーナツ油、菜種油、綿実油、大豆油、ヒマシ油、ヒマワリ油、亜麻仁油、スタンド油、吹込油、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、菜種油、ココナツ油、パーム仁油および獣脂であり、この脂肪化合物が脂肪ポリマーに添加され(100を越える)、ラジカル重合中に存在する。これらの脂肪化合物は、特に、ポリビニルエステルに適している。

勿論、上記の脂肪化合物の混合物を加えることもできる。

不飽和脂肪化合物の場合には、脂肪化合物を基準に1~5重量%の量で乾燥剤を加えるのが最良である。具体的な例は、ナフテン酸、オクタン酸、リノール酸または樹脂酸のCo、Mn、Pb塩またはそれらの混合物である。

「バインダー」は、通常は無機または有機物質、より具体的には天然または合成ポリマーである。適当な無機バインダーは、例えば、水ガラス、セメント、石膏、無水石膏、マグネシアまたは石灰である。これらのバインダーは、特に高い硬度によって、そして多くの場合、不十分な耐水性によって区別される。本発明によれば、弾性および耐水性を改善するために硬化期前または硬化期中に脂肪化合物を加えるのが、上記に関して特に有利になりうる。

天然ポリマーの例は、デンプン、デキストリン、カゼイン、グルチンおよびセルロースエーテルである。

合成ポリマーは、8,000~2,000,000の範囲、好ましくは10,000~800,000の範囲、より具体的には30,000~300,000の範囲の平均分子量を有する。また、これらポリマーは、少量のモノマー、例えばポリマーを基準に<20重量%、より具体的には<5重量%のモノマーを含有していてもよい。通常、これらは、ホットメルト接着剤、プラスチック、分散系および溶媒系接着剤のための基本を形成する。このようなポリマーは、ポリウレタン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリビニルエステル、ポリスチレン、ポリブタジエン

ポリアミド、ポリエステルおよびポリ塩化ビニルである。ポリスチレンおよびポリシアノアクリレートを含まないのが好ましい。

対応するコポリマー、例えばポリビニルエステル/エチレンおよびポリアクリレート/ビニルエステルコポリマーも、勿論使用することができる。好ましいポリマーは、ポリウレタン、ポリアクリレート(アルコール成分中に1~22個の炭素原子、より具体的には1~4個の炭素原子を含む)およびポリビニルエステル(酸成分中に1~22個、より具体的には1~10個の炭素原子を含む)、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビニルベルサテート(versate)、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、またはエチル、ブチルおよび2-エチルヘキシルアクリレートである。ポリ酢酸ビニルが特に好ましい。また、本発明における「ポリ酢酸ビニル」には、そのコポリマー、より具体的にはエチレン、アクリレート、アクリル酸、メタクリル酸およびマレエート(より具体的には、アルコール成分中に8個までの炭素原子を含有する)、塩化ビニルおよびクロトン酸とのコポリマーが含まれる。酢酸ビニルの具体的なコモノマーは、ジブチルおよびジエチルマレエート、エチル、ブチルおよび2-エチルヘキシルアクリレートである。通常のターポリマーが、酢酸ビニルおよびアクリル酸ブチル/N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、エチレン/塩化ビニル、ラウリン酸ビニル/塩化ビニルおよびエチレン/アクリルアミドから得られる。これらアセテート基を部分的に鹸化することもできる。

PVAC中のコモノマーの量は、例えば、コポリマーの0~30重量%を構成してよい。

ビニルエステルの重合は既知であり、例えば、エンサイクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・テクノロジー(Encyclopedia of Polymer Science and Technology)[マーク(Mark)、ビカルス(Bikales)、オーバーバーガー(Overberger)、メンクス(Menges)編、第2版、1989年、ウィリー(Wiley)、ニューヨーク、第17巻、第406-409頁]に記載されている。工業スケールでは、特に、エマルジョンまたは懸濁液の形態で行われる。

また、上記の物理的に硬化するポリマーは、特に、湿気、光または空気中に存

在する酸素と反応する反応性基をも含有することができる。具体的な例はイソシアネートおよびシラン基である。これらは、ポリマーを基準に10重量%までの濃度で存在する。

物理的に硬化するバインダーおよび物理的/化学的に硬化するバインダーに加えて、化学的に硬化するポリマーも適している。これらは、例えば高度不飽和の油および油脂(例えば、亜麻仁油およびパテ)の場合には、酸素誘導の後重合によって得ることができる。それを得るための別の可能な方法は、例えば、NCO-またはアルコキシシラン-末端のポリマーおよびポリマー前駆体の湿気誘導の反応である。最後に、水または酸素によって硬化しない種々の一成分自己架橋系も適している。このような系の例は、光誘導の重合(特に、アクリレートの重合)、水または溶媒の蒸発後のイオン反応による分散系の自己架橋、およびアルデヒドまたはケト基の反応による後架橋である。既知のこの種の反応には、例えば、多価金属イオン(例えば、 Zn^{2+} 、 Zr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} および Mg^{2+})による架橋、およびジアジリジンまたはアルデヒドによる後架橋(ケト、アルデヒドまたはヒドロキシル基を含む分散系の場合)が含まれる。

本バインダーは、室温(20℃)で液体、ペースト様または固体であってよい。1つの具体的な態様においては、それは液体であり、20~85重量%、好ましくは35~80重量%、さらに好ましくは45~75重量%の固体含有量を有する水性分散液の形態にあるのが好ましい。

本発明のバインダーの製造は極めて融通性に富む。即ち、問題を引き起こすことがなければ、物理的に硬化するポリマーの製造前、製造中または製造後に固体を加えることができる。これは、例えば、シアノアクリレートの場合に予想することができる。

ポリマー、例えばポリアクリレート、特にポリ酢酸ビニルは、ポリマー化学において既知である種々の方法によって、例えば、バルク重合によって、適当な溶媒(例えば、トルエン)中の重合によって、または好ましくは水性エマルジョンもしくは懸濁液における自体既知の乳化もしくは懸濁重合法によって製造することができる。これらの方法においては、モノマーおよび脂肪化合物を、乳化剤また

は保護コロイドの存在下に水中で重合させる。

保護コロイドの存在下に重合を行うのが有利であろう。適当な保護コロイドは親水性ポリマー、例えば、カルボキシメチルセルロースまたはアラビアゴムなどである。ポリビニルアルコールを特別の利点を伴って用いることができる。ここで、ポリビニルアルコールとは、部分的に鹸化されたポリ酢酸ビニルとも解される。保護コロイドの使用量は、懸濁重合のための通常の範囲内、即ちモノマーを基準に0.5～10重量%であってよい。モノマーを基準に1～3重量%の量が好ましい。

重合は、ビニルエステルと他のラジカル重合が可能なオレフィン性モノマーと、所望により脂肪化合物とを混合し、得られた混合物を保護コロイドの水溶液に添加することによって行うことができる。この添加は重合過程中に連続して行うのが好都合であるが、モノマーの全量をバッチ重合させることもできる。

本発明のバインダーのエマルジョンまたは懸濁液の固体含有量は、20～75重量%、好ましくは40～60重量%である。

適当な開始剤は、有機可溶性の開始剤(例えば、過酸化ベンゾイル)または水溶性の開始剤(例えば、過酸化水素または過硫酸のアルカリ金属もしくはアンモニウム塩)である。いわゆるレッドックス開始剤を用いることもできる。開始剤の量は、モノマーを基準に0.01～1重量%の通常範囲である。0.1～0.5重量%の量を用いるのが好ましい。反応温度は20～95℃であってよく、反応時間は1～8時間であってよい。

脂肪化合物は重合反応中に添加することができるが、重合反応の完了時に添加するのが最も良い。本発明のバインダーの最も簡単な製造方法は、脂肪化合物をポリマー分散液と徹底的に混合することである。これは、例えば、攪拌ユニット、高速攪拌機またはボールミル中で行うことができる。しかし、初めに脂肪化合物をバインダーの存在下に分散させ、次いで2つの分散液を混合することもできる。しかし、脂肪化合物を、溶融した物理的に硬化するポリマーに、所望により加熱しながら添加することもできる。

他の添加剤を、意図する応用分野に応じてバインダーに添加することができる。

これらには、例えば、ワックス、充填剤、顔料、分散剤、安定剤、粘度制御剤、防腐剤、溶剤および樹脂が含まれる。これら添加剤を導入する方法は既知である。また、本発明に係る脂肪化合物をこれら添加剤と共に導入することもできる。さらに、これらをもっと後の段階で導入することもできる。

本発明に従って物理的に硬化するポリマーに脂肪化合物を添加すると、塑性の増加および硬度の低下が得られる。驚くべきことに、少なくとも20重量%の脂肪化合物の添加までは、浸出の傾向が極めて低い。また、結合の耐水性は正に影響を受ける。さらに、水性分散液に基づく接着剤の湿潤特性がより好ましくなる。対照的に、強度の低下はほとんどない。木材と木材の結合の場合、少なくとも部分的木材破壊のままである。また、これが比較的高温での長期保存に当てはまる。さらに、耐熱性が顕著に高い。粘度が低下するので、加工性が改善される。

これらの特性のゆえに、特に、最大強度値よりも安価な配合物により大きな重点が置かれているときに、本発明のバインダーを、接着剤、接着封止化合物および被覆組成物として用いることができる。本発明のバインダーは、種々の基材を用いるときに普通である熱膨張率または弾性挙動の異なる基材に対して特に適している。適当な基材は、木材、板紙、紙、壁被覆物、例えば壁紙、コルク、皮革、フェルト、織物、プラスチック（より具体的には、PVCの床被覆物、リノリウム、および皮膜またはシート型織物の形態のポリオレフィン）、無機基材、例えばガラス、石英、スラグ、岩およびセラミック、および金属である。

本発明のバインダーは、分散型接着剤、接着剤スティック、プラスチックおよびホットメルト接着剤またはホットメルトシーラントまたはペースト型シーラント、例えば接合部封止用化合物を製造するのに特に適している。また、本発明のバインダーを、硬表面、さらに織物および紙を被覆するために使用することができる。

これらの特性のゆえに、本発明の組成物は、接着剤、封止化合物および被覆組成物の製造のためのバインダーとして適している。

接着剤の具体例は、ホットメルト接着剤、溶媒型接着剤、分散型接着剤、組立て接着剤、圧力感应性接着剤および接触接着剤、さらに、再分散粉末、多目的接

着剤および接着剤スティックである。これら接着剤によって結合するのに適する基材は、紙、板紙、木材、織物、壁被覆物、タイル、ラベル、皮革、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミックスおよび金属である。適当な被覆物は、プラスチック、分散性塗料および屋根絶縁体である。封止化合物は、建築工業および自動車工業の両方において用いることができる。また、本発明の組成物を、水硬化性バインダーに、例えばセメントまたは石膏に添加することもできる。

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例

I. 脂肪化合物およびポリ酢酸ビニル

A. ポリ酢酸ビニルとの混合物の製造

50重量%のガラスビーズを入れたレッド・デビル(Red Devil)振盪機において30分間振盪することによって、脂肪化合物を市販の木材接着剤[ポナール(Ponarl[®])、51%ポリ酢酸ビニル分散液、ヘンケル社(Henkel KGaA)]中に導入した。実施例においては、他に示すことがなければ、全ての%表示は重量%である。組成を表1に示す。

B. ポリ酢酸ビニルとの混合物の性質

(a)引張剪断強度の測定

引張剪断強度(TSS)を測定するために、得られた接着剤を、3層ブナ合板の6枚の50 x 80 x 4 mm片の大きい木材表面の狭い末端に、1 mmの歯付スパチュラによって塗布した。次いで、これら合板の2つの片を、狭い側面のところで2 cm重ねて接触させ、4個の洗濯ばさみで固定し、室温で16時間保存した後に、ツビック(Zwick)機において15 mm/分の引張速度で引張試験を行った。接着剤の組成および結合の結果を表1に示す。

表1：修飾した分散型接着剤および木材-木材結合の引張剪断強度

実施例	修飾	TSS (N/mm ²)	破壊パターン
比較	—	7.7	木材破壊
1	10%牛脂	7.2	木材破壊
2	10%ヒマワリ油	6.7	部分的木材破壊
3	10%亜麻仁油	6.8	部分的木材破壊
4	30%牛脂	5.6	部分的木材破壊
5	10%ディープ-フライング油脂*	7.3	木材破壊
6	30%ディープ-フライング油脂*	4.0	接着破壊

* ディープ-フライング(deep-frying)油脂は、ラウ(Rau)社から「フリチューレンフェット、ハルプフリュシヒ(Fritürenfett, halbflüssig)」の名称で入手した。

50℃で10日間保存した後に、引張剪断強度を再測定した。

表2：50℃で保存後の引張剪断強度

実施例	修飾	TSS (N/mm ²)	破壊パターン
5	10%ディープ-フライング油脂	7.3	木材破壊
6	30%ディープ-フライング油脂	4.0	部分的木材破壊

(b)耐熱性の測定

耐熱性を測定するため、上記した種類のブナ合板の穴を開けた密な25 x 100 x 4 mm片を、25 x 25 mm重ねて結合させた。室温で16時間乾燥させた後、この結合を1,350gの負荷のもとで5時間かけて50℃から200℃まで加熱し、該温度で20分間放置した。全ての結合がこの負荷に耐えた。

(c)紙-紙結合の浸出傾向

添加した油脂の浸出傾向を測定するため、未被覆の白色筆記用紙の片側に接着剤を薄く被覆し、手でしわを伸ばしながら第2層の紙に貼付けた。

接着剤中に存在する油脂の裏抜けを、4週間の全保存期間まで逆光において光学的に評価した。10重量%までのヒマワリ油、ディープ-フライング油脂、牛脂または塗料品質の亜麻仁油の添加は、どのような光学的作用も引き起こさな

った。20重量%またはそれ以上の油脂の添加は、脂じみたしみを生じた。16時間の保存時間の後に得た像は、それ以後変化しなかった。

(d)硬度の測定

混合物5およびポナール木材接着剤を、ステンレス鋼の塗布ナイフ(ギャップ幅 $250\mu\text{m}$)によってガラス板に塗布し、約 $45\mu\text{m}$ 厚みの皮膜を得た(エリクセン皮膜厚み測定装置によって測定)。ケーニッヒ(König)振子硬度を、6、24および336時間後に測定した。乾燥後に、硬度の永久的な低下が油脂の添加によって得られることがわかった。

表3：油脂の添加に依存した振子硬度

実施例	乾燥後の振子硬度(秒)		
	6時間後	24時間後	14日後
1	9.8	7	8.4
5	16	15.4	12.6

A：モノマー分散液への脂肪化合物の添加

実施例7

(a)ポリ酢酸ビニル/大豆油エポキシド/亜麻仁油分散液の製造

2つの滴下ロート、還流コンデンサー、攪拌機および温度計を装着した4口フラスコに水(199.7g)を入れ、これに80℃でモビオール(Mowiol®)18/88[ヘキスト社(Hoechst AG)から入手可能な88モル%鹸化したポリ酢酸ビニル(17.8g)を溶解した。酢酸ビニル(140g)、塗料品質の亜麻仁油(40g)および6.41%のエポキシ酸素含有量を有する大豆油エポキシド(20g)の混合物を一方の滴下ロートに入れた。水(30g)中のペルオキシ二硫酸アンモニウム(0.

4g)の溶液を第二の滴下ロートに入れた。過硫酸アンモニウム溶液(11.1ml)をフラスコ中に流し入れ、酢酸ビニルと脂肪化合物の混合物の連続添加を始めることによって重合を開始させた。約4時間内に全量が添加されるように添加を制御した。残りのペルオキシ二硫酸アンモニウム溶液も、同じ時間で連続的に導入した。全ての酢酸ビニルモノマーが反応した後、この分散液を室温まで冷却し、容器に入れた。この分散液は6カ月間にわたって安定のままであった。この分散

液から製造した皮膜は柔軟かつ弾性であった。

遊離の油脂含有量の測定：導入した亜麻仁油／大豆油エポキシド量の16・0%を、実施例1に記載した方法によって抽出することができた。

(b)結合強度の測定

2つのブナ材試験片の15mm²の面積に、分散液を均一にナイフ塗布した。これら2つの試験片を、互いに向き合わせて被覆面を一緒に合わせ、クリップで固定した。通常の調節大気中で7日間保存した後、結合の引張剪断強度を試験した。この試験片は、6,000N/cm²の力のもとで木材破壊により破損した。

II. 脂肪化合物およびポリアクリレート

脂肪化合物は、ポリアクリレートにおいても優れた可塑効果を示す。

A. 膨潤作用

ホモポリブチルアクリレートの皮膜を、室温(20℃)および60℃で24時間、試験物質中に浸漬した。このホモポリマーの膨潤を%で表す(100%は出発体積を表す)。以下の結果は、油化学エステルがその膨潤力においてアクリレート分散液に推奨される可塑剤(a)、(b)および(c)と同等であることを示す。

実験	試験物質	20℃	60℃
(a)	パラプレックス(Paraplex)WP1	120	
(b)	プラスティット(Plastilit)3060	113	
(c)	ブチルベンジルフタレート	100	133
(d)	エルカ酸メチルエステル	187	
(e)	エポキシステアリン酸メチルエステルと グリコール(2:1)の反応生成物	100	133
(f)	ココ-2-エチルヘキシルエステル	100	147

B. ガラス温度(TG)

85重量部のホモポリブチルアクリレートの分散液を60℃に加熱し、15重量部の種々の試験物質と30分間混合する。次いで、この混合物を20℃に冷却する。次いで、40℃の加熱室において、この混合物から皮膜を調製する。この

ポリマー皮膜のガラス転移温度(TG)を次のように測定した：測定セルDSC910、デュボン(DuPont)2100、ALるつば(蓋付)を伴う、3L/時のN₂、20K/分。以下の結果は、脂肪酸エステルがガラス転移温度を少なくともブチルベンジルフタレートと同程度まで低下させることを示す。

実験	試験物質	油脂濃度	粘度	TG
0	—	60	100	-41℃
1	ブチルベンジルフタレート	68.7	650	-54℃
2	プラスチック3060	分散液が凝固		
3	菜種油脂肪酸メチルエステル	66.5	370	-62℃
4	エポキシステアリン酸メチルエステル	67.8	700	-71℃

油脂濃度は次のように測定した。即ち、試料(5~10g)をアルミニウム皿において120~130℃で2時間加熱し、次いで再度重量を測定した。粘度は次のように測定した。即ち、ブルックフィールドRVTで測定した(20℃)。

C. 結合試験

I-Bの記載のように結合試験を行った。そこで得られた結果が確認された。具体的には、次の結果が得られた。

実験	粘着性(mm)	伸び(%)	浸出
0	40	900	なし
1	22	1558	なし
3	19	1670	なし
4	16	1740	なし

破断伸び(伸び)は次の条件下で測定した：インストロン(Instron)4302、シリーズIX自動材料試験システム、試料幅5mm、試料厚み1mm、試料長さ15mm、引張速度200mm/分。

成分の相溶性(浸出)は次のように測定した。即ち、皮膜を60℃でシリコーン紙の間に保存し、3週間後の紙のしみを評価した。

粘着性は次のように測定した。即ち、鋼製ボール(直径20mm、重量32.25g)を、斜面(高さ26mm、長さ115mm)から本発明の組成物の皮膜上にとろがした。このポリマー皮膜上を鋼製ボールがころがった距離をmmで測定した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/03331

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09J11/00 C09J201/00 C09J1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the field searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,B,10 54 621 (SOCIETE ANONYME DU BLANC OMYA) 9 April 1959 see column 1, line 26 - column 2, line 27 see column 3, line 23 - line 36	1-3,7, 9-11
X	CH,A,257 408 (G. RÖMPLER) 16 March 1949 see the whole document	1,2,8-11
X	FR,A,2 069 573 (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED) 3 September 1971 see page 1, line 1 - line 7 see page 1, line 33 - line 36 see page 2, line 14 - line 21 see page 4, line 18 - page 5, line 25	1,5,10
X	FR,A,1 011 688 (A. DAWANT) 25 June 1952 see page 2, line 25 - line 31; claims	1-3,5, 9-11
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 January 1996		Date of mailing of the international search report 28.02.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 518 Patentamt 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl. Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Nazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 95/03331

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE KKF DKI/FIZ CHEMIE 81(47):5381, see abstract & PLASTE KAUTSCH., vol. 27, no. 9, 1980 DE, pages 526-527, PAWLOWA M. ET AL. 'Wasserbeständige Polyurethandichtungskitte auf der Basis von ungeestertem Rizinusöl.'</p> <p>---</p>	1-6,9-11
A	<p>US,A,3 991 025 (E.F. KUTCH ET AL.) 9 November 1976 see claims</p> <p>-----</p>	1-7,10, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In International Application No.
PCT/EP 95/03331

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-B-1054621		NONE	
CH-A-257408		NONE	
FR-A-2069573	03-09-71	BE-A- 759059	17-05-71
		DE-A- 2056566	27-05-71
		NL-A- 7016750	19-05-71
		GB-A- 1333710	17-10-73
FR-A-1011688	07-07-52	DE-C- 837774	
		GB-A- 665758	
		US-A- 2584852	05-02-52
US-A-3991025	09-11-76	US-A- 3932341	13-01-76
		US-A- 3988276	26-10-76
		US-A- 4169822	02-10-79

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 9 D	1/00	C 0 9 D	1/00
	5/00		5/00 A
	7/12		7/12 Z
	131/04		131/04 A
	133/00		133/00
	175/00		175/00
	177/00		177/00
	201/00		201/00
C 0 9 J	11/06	C 0 9 J	11/06
	131/04		131/04 A
	133/00		133/00
	175/00		175/00
	201/00		201/00
(72)発明者	フィーズ, マティアス		
	ドイツ連邦共和国デー47800クレーフ		
	ルト、ダーリーンシュトラッセ26番		
(72)発明者	クラウック, ヴォルフガング		
	ドイツ連邦共和国デー40670メーアブッ		
	シュ、ノイアー・ヴェーク30番		
(72)発明者	クライン, ヨハン		
	ドイツ連邦共和国デー40233デュッセル		
	ドルフ、ベートーヴェンシュトラッセ1番		
(72)発明者	シーファーシュタイン, ルートヴィッヒ		
	ドイツ連邦共和国デー40882ラーティン		
	ゲン、ダマシュケシュトラッセ8アー番		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

BEST AVAILABLE COPY